

## REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN

Patent number: JP60044535  
Publication date: 1985-03-09  
Inventor: FUNEMI FUMIYASU; others: 02  
Applicant: ASAHII FIBER GLASS KK  
Classification:  
- international: 08K9/06  
- european:  
Application number: JP19830152536 19830823  
Priority numbers:

### Abstract of JP60044535

**PURPOSE:** To obtain the titled resin having excellent mechanical strength, and improved water resistance when the base resin is nylon resin, by reinforcing a thermoplastic resin with glass fibers surface-treated with a mixture of a silane coupling agent and a copolymer of maleic anhydride and an unsaturated monomer.

**CONSTITUTION:** A copolymer of maleic anhydride and an unsaturated monomer (preferably butadiene or styrene) (having an average molecular weight of preferably  $\geq 2,000$ ) is added to an alkaline aqueous solution, and mixed with a silane coupling agent (e.g. gamma-amino-propyltriethoxysilane). Glass fibers are treated with the resultant liquid mixture, added to a thermoplastic resin (e.g. nylon, PE, PP, etc.) and formed to obtain the objective reinforced resin.

**BEST AVAILABLE COPY**

**REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN**

**Patent number:** JP60044535  
**Publication date:** 1985-03-09  
**Inventor:** FUNEMI FUMIYASU; others: 02  
**Applicant:** ASAHI FIBER GLASS KK  
**Classification:**  
**- international:** C08K9/06  
**- european:**  
**Application number:** JP19830152536 19830823  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP60044535**

**PURPOSE:** To obtain the titled resin having excellent mechanical strength, and improved water resistance when base resin is nylon resin, by reinforcing a thermoplastic resin with glass fibers surface-treated with a mixture of a silane coupling agent and a copolymer of maleic anhydride and an unsaturated monomer.

**CONSTITUTION:** A copolymer of maleic anhydride and an unsaturated monomer (preferably butadiene or styrene) (having an average molecular weight of preferably  $\geq 2,000$ ) is added to an alkaline aqueous solution, and mixed with a silane coupling agent (e.g. gamma-amino-propyltriethoxysilane). Glass fibers are treated with the resultant liquid mixture, added to a thermoplastic resin (e.g. nylon, PE, PP, etc.) and formed to obtain the objective reinforced resin.

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-44535

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月9日

C 08 K 9/06

CAL

6681-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 強化熱可塑性樹脂

⑮ 特 願 昭58-152536

⑯ 出 願 昭58(1983)8月23日

⑰ 発 明 者 船 見 文 寧 横浜市旭区今宿町2543-172  
 ⑰ 発 明 者 鈴 木 孝 雄 茨城県猿島郡総和町駒羽根1393  
 ⑰ 発 明 者 鶴 澤 孝 夫 茨城県猿島郡総和町駒羽根1351  
 ⑰ 出 願 人 旭ファイバーグラス株 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
 式会社  
 ⑰ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

強化熱可塑性樹脂

## 2. 特許請求の範囲

無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体およびシラン系カップリング剤で表面処理したガラス繊維で熱可塑性樹脂を強化してなるガラス繊維強化熱可塑性樹脂

## 3. 発明の詳細な説明

この発明はガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物に係わるものである。

ガラス繊維強化熱可塑性樹脂(以下、FRTPという)は一般に強度、耐熱性、寸法安定性に優れた性能を有し、各種成形品として広く使用されているが、本発明者等は更に機械的強度の向上をはかる目的をもつて鋭意研究を重ね、この目的を達成する本発明を完成するに至つた。即ち本発明は無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体およびシラン系カップリング剤で表面処理したガラス繊維で熱可塑性樹脂を強化して

なるガラス繊維強化熱可塑性樹脂に存するものである。

本発明において無水マレイン酸と共重合体を形成する不飽和単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等が挙げられ、中でも、ブタジエン、スチレンが好ましい。そしてこれら単量体は2種以上併用してもよい。

本発明における無水マレイン酸共重合体は平均分子量2000以上であるのが好ましく、無水マレイン酸と不飽和単量体との割合は特に制限されないが、得られる共重合体をアルカリ性の水性媒体に可溶にするには無水マレイン酸を比較的多目に、例えば30~75モル%の無水マレイン酸を用いるのがよい。このような割合の共重合体はアルカリ水溶液に可溶であつて、その

水溶液に用いたアルカリ性物質（アルカリ金属、化合物、アンモニア、アミン類）によつて塩の形となる。

不飽和単量体に対して使用する無水マレイン酸の割合が小さくなると得られる共重合体の親水度が低下し、このようなものに対しては乳化剤を併用し、エマルジョンの形にしてガラス繊維の表面処理を行なうことができる。

本発明で用いられるシラン系カップリング剤としては、従来、ガラス繊維の表面処理に用いられたシラン系カップリング剤がいずれも使用できる。具体的にはビニルトリクロロシラン、ビニルトリス- $\beta$ -メトキシエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。そしてこれらカップリング剤は1種以上用いることができる。

上記無水マレイン酸共重合体とシラン系カップリング剤との使用割合は広範囲にわたつて変え得るが、通常は例えば前者100重量部に対

し、後者0.01~10重量部の割合で用いるのがよい。

無水マレイン酸共重合体とシラン系カップリング剤とは通常、水性媒体中で混和し、更に必要に応じ、乳化剤又はその他の助剤例えば増粘剤を加え、これでもつてガラス繊維が作られる工程時に、又は作られた後に表面処理し、これを乾燥すれば、上記共重合体とカップリング剤からなる被膜がガラス繊維表面に形成される。

上記表面処理されたガラス繊維によつて補強される熱可塑性樹脂としては従来FRPPに用いられた熱可塑性樹脂にはいずれも適用でき、具体的にはポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン類、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、アセタール樹脂、ポリフェニレンオキッド、アクリロニトリル-スチレン共重合体などが挙げられる。

そしてこれら樹脂は以下の実施例にみられる通り引張り強度、曲げ強度、衝撃強度などの機

械的強度に優れた物性を示し、またナイロン樹脂においては耐水性の向上がみられるのである。

次に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の理解を助けるための代表的例示に係わるものであり、本発明はこれらの例示によつて制限されるものでない。

#### 実施例 1

無水マレイン酸と下記第1表に示すモノマーとのほぼ1対1モル比からなる共重合体をアンモニア性水溶液（濃度0.5%）に加えてよく攪拌し、得られた液に $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランを添加混合し、処理液を調製する。この場合、上記共重合体（固形分）2.0重量部に対し、シラン化合物は0.6重量部の割合で使用する。

上記表面処理液を、溶融紡糸されてフィラメントになつてでてくる径13 $\mu$ のガラス繊維に対し、これを回転ドラムに巻きとる途中に設けられたアプリーケータによつて適用、集束し、しかる後、乾燥して上記共重合体およびカップリ

ング剤からなる組成の被膜で覆われたガラス繊維束を得た。上記ガラス繊維束を3 $\mu$ の長さにて切断し、ナイロン6,6に加え、常法に従つてペレット化し、このペレットを射出成形によつて成形品とした。このものの引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率、アイゾッド衝撃強度を下記第1表に示す。第1表において、BBはストランドソリッド、即ちガラス繊維に対し、被覆した固形分（即ち無水マレイン酸共重合体およびシラン化合物）（実施例2以下でもBBと略称する。）の重量%を示し、またGCはガラスコンテンツ、即ち強化樹脂中のガラス繊維量を重量%で示すものである。実施例2以下でも、これをGCと略称する。

## 第 1 表

実験 番号	共重合体の コモノマー	SS (%)	OC (%)	引張り ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )	曲げ ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )		引張強度 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )
					強度	弾性率	
1	スチレン	0.26	32.3	16.8	26.3	88.1	77.9
2	ブタジエン	0.34	33.5	17.7	28.0	94.0	82.1

はその成形品を142℃の熱水中に20時間浸漬した後、測定した値である。保持率はWET測定値/DRY測定値の値である。なお従来品のガラス繊維で強化したナイロン6,6における引張り強度の一例ではDRY 14.4、WET 7.1、保持率49であり、本発明によるものの耐水性向上は著しいものがある。

## 実施例 3

この実施例ではポリブチレンテレフタレート  
の強化を行なった。

無水マレイン酸と共重合するコモノマー、88およびOCを下記第3表に示すものとし、その他は実施例1におけると同様にして表面処理したガラス繊維を作り、これを用いて強化樹脂を製造した。このものの物性を下記第3表に示す。

## 第 3 表

実験 番号	共重合体の コモノマー	SS (%)	OC (%)	引張り強度 ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )		曲げ ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )		引張強度 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	
				DRY	WET	強度	弾性率	ノッチ付	ノッチ無
1	ブタジエン	0.28	30.9	13.6	9.69	21.6	86.8	98.6	69.5
2	スチレン	0.27	29.2	10.1	7.4	14.5	80.7	7.2	37.6
3	ブタジエン	0.19	29.4	11.4	9.1	18.8	79.6	8.1	49.3

## 実施例 2

この実施例では強化される樹脂としてナイロンを用いるとき、得られる樹脂成形品の耐水性が著しく向上することを示す。

無水マレイン酸と共重合するコモノマー、88およびOCを下記第2表に示すものとし、その他は実施例1におけると同様にして表面処理をしたガラス繊維を作り、これを用いて強化熱可塑性樹脂を製造し、そのものの引張り強度を測定した。その結果を下記第2表に示す。

第 2 表

実験 番号	共重合体の コモノマー	SS (%)	OC (%)	引張強度 ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )		
				DRY	WET	保持率
1	スチレン	0.26	33.4	14.6	9.4	64
2	ブタジエン	0.25	33.0	17.9	10.3	57

引張り強度におけるDRYはガラス繊維強化樹脂の成形品をそのまま測定したものであり、WET

なお、第3表における実験番号~~4-1-5-6~~<sup>3</sup>で用いた共重合体はマレイン化ポリブタジエンである。

#### 実施例 4

この実施例ではポリエチレンテレフタレート<sup>3</sup>の強化を行つた。無水マレイン酸と共重合するコモノマー、SSおよびGCを下記第4表に示すものとし、その他は実施例1におけると同様にして表面処理したガラス繊維を作り、これを用いて強化樹脂を製造した。そのものの物性を第4表に示す。

第 4 表

実験 番号	共重合体の コモノマー	SS (%)	GC (%)	引張り (kg/mm <sup>2</sup> )	曲げ (kg/mm <sup>2</sup> )		アイソツド強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
					強度	弾性率	ノッチ付	ノッチ無
1	スチレン	0.26	29.6	12.7	17.5	789	8.6	49.6
2	ブタジエン	0.25	29.8	13.1	18.0	812	9.0	54.0

#### 実施例 5

この実施例ではポリカーボネート(下記表ではPCと略記する)、ポリオキシメチレン(下記表ではPOMと略記する)、変性ポリフェニレンオキシド(下記表ではPPOと略記する)、およびアクリロニトリル-スチレン共重合体(下記表ではASと略記する)の強化を行なつた。

強化される樹脂、無水マレイン酸と共重合するコモノマー、SSおよびGCを下記第5表に示すものとし、その他は実施例1におけると同様にして表面処理したガラス繊維を作り、これを用いて強化樹脂を製造した。そのものの物性を第5表に示す。

第 5 表

実験 番号	強化樹 脂	共重合体の コモノマー	SS (%)	GC (%)	引張り (kg/mm <sup>2</sup> )	曲げ (kg/mm <sup>2</sup> )		アイソツド強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	
						強度	弾性率	ノッチ付	ノッチ無
1	PC	ブタジエン	0.25	26.2	10.9	17.9	662	16.2	65.9
2	POM	ブタジエン	0.25	19.9	12.5	18.8	614	7.8	60.3
3	POM	ブタジエン	0.25	20.7	11.5	17.6	697	68.3	45.0
4	PPO	ブタジエン	0.26	20.5	9.3	13.9	517	7.9	34.9
5	PPO	スチレン	0.26	20.2	8.8	12.9	520	6.7	26.6
6	AS	ブタジエン	0.25	20.2	9.73	15.0	729	53.1	19.3
7	AS	スチレン	0.42	19.5	9.48	14.5	711	47.3	16.9
8	AS	スチレン+アクリ ロニトリル	0.43	20.6	9.93	14.6	727	43.9	19.3
9	AS	スチレン+アクリ ロニトリル	0.44	20.1	10.1	14.3	718	47.0	17.4

## 実施例 6

この実施例ではポリプロピレンの強化を行なった。無水マレイン酸と共重合を行なうモノマーおよびGCを下記第6表に示すものとし、その他は実施例1と同様にして表面処理したガラス繊維を作り、これを用いて強化樹脂を製造した。そのものの物性を下記第6表に示す。

第 6 表

実験 番号	共重合 体のコ モノマー	GC (%)	引張り (Kg/mm <sup>2</sup> )	曲げ(Kg/mm <sup>2</sup> )		アイゾッド強度 (Kg・cm/cm <sup>2</sup> )	
				強度	弾性率	ノッチ付	ノッチ無
1	スチレン	18.3	7.65	8.97	348	15.3	54.5
2	ブタジエン	21.4	7.34	9.94	396	18.2	65.4